

WEST 1.0

Help

Main Menu Search Form Result Set Show/WS Numbers Edit WS Numbers

First Hit

Previous Document

Next Document

Full

Citation

Review

Classification

Date

Reference

Document Number 1

Entry 1 of 1

File:DERWENT

June 21, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1994-141104

DERWENT-WEEK: 199812

COPYRIGHT 1998 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Silicone rubber compsn prodn used for diaphragm, rubber contact etc - by kneading organo:polysiloxane, powdery silica and at least one organo:silazane and heat-treating

PATENT-ASSIGNEE: SHINETSU CHEM IND CO LTD[SHIE]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0263179 (September 4, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2715830 B2	February 18, 1998	N/A	007	C08L 083/04
JP 06088027 A	March 29, 1994	N/A	007	C08L 083/04

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 2715830B2	N/A	1992JP-0263179	September 4, 1992
JP 2715830B2	Previous Publ.	JP 6088027	N/A
JP06088027A	N/A	1992JP-0263179	September 4, 1992

IPC: C08J005/00; C08K003/36 ; C08K005/54 ; C08L083/04

ABSTRACTED-PUB-NO:JP06088027A

BASIC-ABSTRACT:The silicone rubber is produced by kneading (A) 100 pts.wt. of an organopolysiloxane of formula $(R13SiO(4-n)/2(I), (B) 10-100 \text{ pts.wt. of fine powdery silica having specific surface area of at least } 50 \text{ m}^2/\text{g and (C) } 0.005-0.1 \text{ pts.wt. of at least one of organosilazanes of formula } R2nSi(NHR3(4n(2), R2nSi(NHR3)4-n(3), (R23Si)NH(4), (R22SiNH)x(5), (R23Si)2NR3(6) \text{ or } (R22SiNR3)x(7) \text{ and heat treating at } 50-200 \text{ deg.C. In formulae, R1 is monovalent hydrocarbon may have a substit.; n is } 1.90-2.05; 2 \text{ is } 1-6\text{C aliphatic hydrocarbon, } 1-10\text{C halogenated alkyl or phenyl; R3 is } -4\text{C alkyl; n is } 2-3 \text{ and X is } 3-6. \text{ USE/ADVANTAGE - The compsn. has improved dynamic fatigue resistance (loss factor). The rubber is used in a rubber contact, joint cover boot of cars, diaphragm, pump tube for medical use, etc. In an example, } 86 \text{ pts.wt. of methylvinylpolysiloxane, } 25 \text{ pts.wt. of arosil 200 (RTM: fumed silica), } 1 \text{ pt. wt. of dimethylpolysiloxane and } 0.01 \text{ ts.wt. of hexamethylsilazane were kneaded in a kneader and heat treated at } 50 \text{ deg.C for } 2 \text{ hrs. The compsn. showed loss factor of } 8.2\% \text{ and resilience } 85\%. \text{ The similar compsn. made excluding the silazane showed loss factor } 15\% \text{ and resilience of } 68\%.$

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-88027

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R X	8319-4 J		
	L R U	8319-4 J		
C 0 8 K 3/36				
5/54				
// C 0 8 J 5/00	C F H	7016-4 F		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-263179

(22)出願日 平成4年(1992)9月4日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 林田 修

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72)発明者 吉田 政行

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

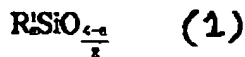
(74)代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコンゴム組成物の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 (A) 平均組成式(1)で表されるオルガノポリシロキサン100重量部、



(式中、R¹は同一又は異種の非置換又は置換の一価炭化水素基、aは1.90~2.05の正数である。)

(B) 比表面積が50m²/g以上の微粉末シリカ10~100重量部、及び

(C) R²_nSi(NHR³)_{4-n}、R²_nSi(NR³)_{4-n}、(R²₃Si)NH、(R²₂SiNH)_x、(R²₃Si)₂NR³、(R²₂SiNR³)_x、(式中、R²は炭素数1~6の脂肪族炭化水素基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、及びフェニル基からなる群から選ばれる基、R³は炭素数1~4のアルキル基、nは2~3、xは3~6の正数である。)

から選択されるオルガノシラザンの1種又は2種以上0.005~0.1重量部を混練した後、温度50~200℃で熱処理してなるシリコンゴム組成物の製造方法。

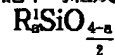
【効果】 動的疲労耐久性に優れたシリコンゴムが得られる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記平均組成式(1)で表される*



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換の一価炭化水素基、 a は1.90~2.05の正数である。)

(B) 比表面積が50m²/g以上の微粉末シリカ10~100重量部、及び(C) 下記式(2)~(7)から※



(式中、 R^2 は炭素数1~6の脂肪族炭化水素基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、及びフェニル基からなる群から選ばれる基であり、 R^3 は炭素数1~4のアルキル基であり、 n は2~3、 x は3~6の正数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、動的用途において求められるロスファクターが改善されていることから、ラバーコンタクト、自動車の等速ジョイントカバーブーツ、ダイヤグラム、医療用ポンプチューブなどの用途に有用なシリコーンゴム組成物を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】シリコーンゴムは、電気絶縁性、耐熱性、耐寒性、耐候性、圧縮永久歪性、ゴム弾性などに優れており、更には無毒であることから、電気・電子部品、各種事務機器、自動車、航空機、食品用材料、医療用材料、レジャー用品等★



(式中、 R^2 は炭素数1~6の脂肪族炭化水素基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、及びフェニル基からなる群から選ばれる基であり、 R^3 は炭素数1~4のアルキル基であり、 n は2~3、 x は3~6の正数である。)

【0005】即ち、オルガノポリシロキサンと微粉末シリカとを含有するシリコーンゴム組成物に充填剤の分散助剤として上記のようなシラザン化合物を添加することは知られているが、これらシラザン化合物の配合量は通常オルガノポリシロキサン100重量部に対して1~3重量部である。しかし、本発明者の検討では、後述する☆50

*オルガノポリシロキサン100重量部、

【化1】

... (1)

※選択されるオルガノシラザンの1種又は2種以上0.005~0.1重量部を混練りした後、温度50~200℃で熱処理することを特徴とするシリコーンゴム組成物の製造方法。

★の広い分野で使用されており、このような静的用途のみならず、電卓及びプッシュホンなどにおけるラバーコンタクト、キーボード、自動車の等速ジョイントカバーブーツ、ダイヤグラム、医療用ポンプチューブ等の動的用途にも広範囲に使用されている。

20 【0003】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、特にエネルギー特性が改善されたシリコーンゴムを与えるシリコーンゴム組成物について種々検討を行った結果、オルガノポリシロキサンと微粉末シリカの所定量とを混練りする際に、オルガノポリシロキサン100重量部に対して下記式(2)~(7)で示されるオルガノシラザンを0.005~0.1重量部添加し、50~200℃の温度範囲で熱処理した場合、シリコーンゴムのエネルギーロスが改善されると共に、このシリコーンゴム組成物を硬化したシリコーンゴムは、シリコーンゴム本来の特性を損なうことがなく、高硬度、高弾性、高引き裂き性などの特性を有することを見出した。

【0004】

40 ☆比較例の結果から明らかなように、このような配合量ではロスファクターが大きく、反発弾性が小さいものである。ところが、意外にも上記オルガノシラザンを0.1重量部以下の微量を添加すること、しかもこのような微量のオルガノシラザンを添加、混練し、50~200℃の温度で熱処理することにより、エネルギーロスを改善し得、高反発性のシリコーンゴムを得ることができることを知見したものである。なお、このように微量のシラザンを添加し、熱処理することにより、エネルギーロスの改善が計られ、高反発弾性のシリコーンゴムが得られる理由は必ずしも明らかではないが、微粉末シリカの凝

3

集構造を適度に発生することができ、この結果シリコンゴムの優れた特性を損なうことなくエネルギーロス特性の改善された、またロール加工性のよい材料を得ることができたためと思われる。

【0006】従って、本発明は、(A) 下記平均組成式*



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換の一価炭化水素基、 a は1.90～2.05の正数である。)

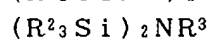
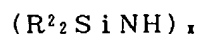
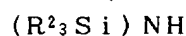
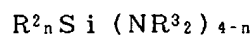
(B) 比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ10～100重量部、及び(C) 上記式(2)～(7)から選択されるオルガノシラゼンの1種又は2種以上0.005～0.1重量部を混練りした後、温度 $50\sim 200^\circ\text{C}$ で熱処理することを特徴とするシリコンゴム組成物の製造方法を提供する。

【0008】以下、本発明を更に詳しく説明すると、本※



【0011】ここで、 R^1 は非置換又は置換の一価炭化水素基であり、炭素数が1～10、特に1～8であるものが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したクロロメチル基、クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-シアノエチル基、 γ -トリフルオロプロピル基、パーフルオロアルキル基、シアノエチル基等の置換炭化水素基などが挙げられる。 R^1 は、その全部が同一の基であってもよいし、互いに異なる基であってもよいが、 R^1 のうち98モル%以上が炭素原子数1～4のアルキル基、特にメチル基であることが好ましい。また、このようなアルキル基以外に含まれる基としては、ビニル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基が好ましい。その分子鎖末端はビニル基であることが好ましい。なお、 a は、1.90～2.05の正数である。

【0012】このオルガノポリシロキサンは、基本的には直鎖状のジオルガノポリシロキサンが好ましく、一部に分枝状の分子構造を含むものであってもよい。なお、★



【0017】ここで、 R^2 は炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基及びフェニル基から選ばれる基であり、炭素数1～6の脂肪族☆

4

* (1) で表されるオルガノポリシロキサン100重量部、及び

【0007】

【化2】

... (1)

※発明のシリコンゴム組成物の製造方法は、(A) オルガノポリシロキサン、(B) 微粉末シリカ、(C) オルガノシラゼンの配合物を混練りし、次いでこの混練物を温度 $50\sim 200^\circ\text{C}$ で熱処理するものである。

【0009】この場合、(A) 成分のオルガノポリシロキサンは下記式(1)で示されるものである。

【0010】

【化3】

(1)

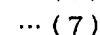
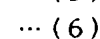
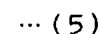
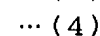
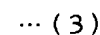
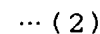
★このオルガノポリシロキサンの重合度は3,000～30,000であることが好ましく、特に加工性の面からは4,000～10,000の範囲にあることが好ましい。

【0013】(B) 成分の微粉末シリカは、シリコンゴムに適度の硬さと機械的強度を付与するためのものであり、比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは100～400 m^2/g の微粉末シリカが好適に使用される。このような微粉末シリカとして、具体的には煙霧質シリカ、沈降性シリカ、シリカエアロゲルなど従来からシリコンゴムの充填剤として公知のものを単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0014】この微粉末シリカの配合量は、(A) 成分のオルガノポリシロキサン100部(重量部、以下同じ)に対して10～100部であり、特に20～70部とすることが好ましい。この配合量が10部未満では補強効果が十分ではなく、100部を超えるとシリコンゴム組成物の加工性が著しく困難となる場合がある。

【0015】本発明においては、上記(A)、(B)成分に加えて(C) 成分のオルガノポリシラゼンが配合される。このシラゼンとしては、下記式(2)～(7)から選ばれるものの1種又は2種以上が用いられる。

【0016】



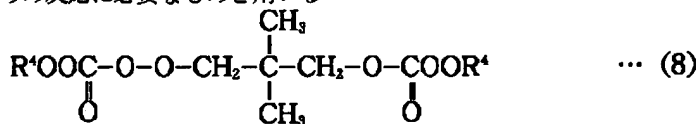
☆炭化水素基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基等が挙げられる。

【0018】具体的には、このようなオルガノシラゼン

として、ヘキサメチルジシラザン、sym-テトラメチルビス-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジシラザン、sym-テトラメチルジフェニルシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザンなどが挙げられる。

【0019】これらオルガノポリシラザンの配合量は(A)成分100部に対して0.005~0.1部であるが、特に0.01~0.05部とすることが好ましい。配合量が0.005部未満又は0.1部を超えるとその効果が十分に発揮されない。

【0020】更に、本発明のシリコーンゴム組成物には、該組成物を硬化させるため硬化触媒を用いる。硬化触媒としては、シリコーンゴム組成物を従来公知とされる有機過酸化物の添加による加熱硬化、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金系化合物の添加による付加反応、縮合反応による方法のいずれの方法で硬化させてもよいことから、これらの反応に必要なものを用いる。

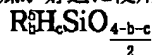


(式中、R⁴は炭素数3~10の一価炭化水素基である。)

【0023】上記有機過酸化物の添加量は(A)成分のオルガノポリシロキサン100部に対して0.5~5部とすることが好ましい。

【0024】また、(A)成分のオルガノポリシロキサンが分子中にビニル基、アリル基等のアルケニル基を含有している場合には、このアルケニル基と付加反応するケイ素原子結合水素原子を1分子中に2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金族金属系付加反応触媒との組合せたものを硬化剤として使用することができる。

【0025】かかる白金族金属系付加反応触媒としては、例えば白金系、パラジウム系、ロジウム系の触媒があり、このうち白金系触媒が好適に使用される。この白金



【0029】式中、R⁵は、炭素数1~10の非置換又は置換の一価炭化水素、c及びdはそれぞれ正数で、1 ≤ c + d ≤ 3を満足し、かつ分子中に少なくとも2個のケイ素-水素結合を有するものが使用される。R⁵の好適例としては、例えばメル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基を挙げることができる。

【0030】また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの重合度は300以下であることが好ましく、その分子構造は、従来から知られている直鎖状、環状、分枝状のいずれであってもよい。

【0031】かかるオルガノハイドロジェンポリシロキ★50

*ことができる。

【0021】通常は有機過酸化物の添加による加熱硬化法が採用される。この有機過酸化物としては例えば、ベンゾイルパーオキサイド、モノクロルベンゾイルパーオキサイド、p-メチルベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2, 5-ジメチルヘキサ-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2, 5-ジメチルヘキシン、ジミリスチルパーオキシカーボネート、ジクロロデシルパーオキシカーボネート等のジカーボネート類、ジブチルモノオキシカーボネート類、下記式(8)で表される化合物などが挙げられ、これらは単独又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0022】

【化4】

※金系触媒としては、白金黒、アルミナ、シリカ等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィンとの錯体、白金とビニルシロキサンとの錯体が例示される。

【0026】これらの白金族金属系付加反応触媒は、

(A)成分のオルガノポリシロキサンに対して、白金族金属換算で5~500ppm、特に2~200ppmの割合で配合することが好適である。

【0027】また、白金族金属系付加反応触媒と組合わせるオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば下記平均組成式(9)で表されるものが例示される。

【0028】

【化5】

... (9)

★サンの配合量は、(A)成分のアルケニル基含有量(モル数)に対して、そのケイ素-水素原子結合量が1.0~5.0倍であることが好ましい。

【0032】また、本発明のシリコーンゴム組成物においては、上述した成分に加えて、重合度が100以下の低分子量シロキサン、シラノール基含有シラン、アルコキシ基含有シラン等の分散剤、酸化鉄、酸化セリウム、オクチル酸鉄、酸化チタン等の耐熱性向上剤、着色のための顔料、白金化合物、パラジウム化合物等の難燃性助剤、及びこの種のシリコーンゴム組成物に通常配合される各種添加剤等を配合することができる。これらの配合剤の配合量は公知の配合範囲とすることができる。

【0033】本発明のシリコンゴム組成物を製造するには、まず上述した各成分を二本ロール、ニーダー、加圧ニーダー、パンバリーミキサー、連続ニーダー等の混練装置を用いて均一に混練する。次いで、50～200℃、好ましくは100～180℃の温度で10分～4時間、好ましくは1～2時間熱処理するもので、これによりエネルギーロスが改善され、高反発弾性のシリコンゴムを得ることができる。これに対し、熱処理温度が50℃より低いとシラザンによる十分な効果が得られない。

【0034】なお、上記の混練において、(C)成分を予め(B)成分に吸着させておき、その後に他の成分と混合することもできる。また、上記硬化触媒は、好ましくは混練、熱処理後に配合する。なおまた、上記熱処理は混練と同一の混練装置中で行ってもよいし、更にロールで配合するようにしてもよい。

【0035】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、実施例に説明に先立ち、各例における物性測定の方法について説明する。

(ロスファクターの測定方法) 図1に示す形状のラバーコンタクトを形成し、これについて図2に示したストロークと応力とのパターンを10回繰り返した後の、下記式で定義される量をロスファクターとして表示した。測定条件はストロークを1.5mm、打鍵速度を10mm/minとして行った。なお、図2においてP₁は最初のストロークのピーク荷重、P₂は10回目のストロークのピーク荷重を示す。

【0036】

【数1】

$$\text{ロスファクター (\%)} = \frac{P_1 - P_2}{P_2} \times 100$$

(反発弾性の測定方法) JIS-K6301に準拠して測定した。

【0037】【実施例1, 2, 比較例1, 2】(C₃H₇)₂SiO単位99.85モル%と(CH₃)(CH

=CH₂)SiO単位0.15モル%とからなり、重合度が約7000で、分子鎖末端が(CH=CH₂)(C₃H₇)₂SiO単位で封鎖されたメチルビニルポリシロキサン(生ゴム)86部に、比表面積が200m²/gであるヒュームドシリカ〔アエロジル-200(日本アエロジル(株)製)〕25部、シリカ分散剤として重合度が10で、分子鎖末端に水酸基を有するジメチルポリシロキサン1部、重合度が15で、全有機基に対するビニル基含有量が5モル%の分子鎖両末端に水酸基を有するメチルビニルポリシロキサン3部を配合した(配合物A)。

【0038】この配合物Aにヘキサメチルジシラザン0.01部を添加してニーダー中で均一に混合し、150℃で2時間熱処理を行ってシリコンゴム組成物Iを得た(実施例1)。

【0039】また、実施例1において、ヘキサメチルジシラザンの代わりに1,3-ジビニル1,1,3,3-テトラメチルジシラザン0.01部を添加し、実施例1と同様にしてシリコンゴム組成物IIを得た(実施例2)。

【0040】上記実施例との比較のために、実施例1においてヘキサメチルジシラザンを添加しない以外は実施例1と同様にしてシリコンゴム組成物IIIを得た(比較例1)。

【0041】また、実施例1において熱処理をしない以外は実施例1と同様にしてシリコンゴム組成物IVを得た(比較例2)。

【0042】次いで、これらのシリコンゴム組成物I, II, III, IVに硬化剤として2,5-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサノ-5部を加え、温度170℃の条件で10分間プレスキュアして厚さ2mmのシートを作製し、これらのシートについてロスファクターなどの物性を測定した。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
オルガノシラザン (重量部)	ヘキサメチルジシラザン (0.01)	1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン (0.01)	無 し	ヘキサメチルジシラザン (0.01)
ロスファクター (%)	8.2	8.5	15	14
反 発 弾 性 (%)	85	88	68	69
硬 さ (JIS-A)	35	39	30	30
熱 処 理 温 度	150℃	150℃	150℃	20℃
ロ ー ル 加 工 性	良 い	良 い	悪 い	悪 い

【0044】[実施例3、比較例3～5] 実施例1においてヘキサメチルジシラザンの使用量を変えた以外は実施例1と同様にしてシートを作製し、同様の測定を行っ

*た。結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

	実施例 3	比較例 3	比較例 4	比較例 5
オルガノシラザン (重量部)	ヘキサメチルジシラザン (0.05)	ヘキサメチルジシラザン (0.5)	ヘキサメチルジシラザン (1.0)	ヘキサメチルジシラザン (3.0)
ロスファクター (%)	8.3	12	13	13
反 発 弾 性 (%)	84	65	60	59
硬 さ (JIS-A)	36	30	30	29

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、動的疲労耐久性に優れたシリコーンゴムを与えるシリコーン組成物を得ることができる。

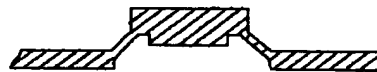
【図面の簡単な説明】

※【図1】本発明の実施例及び比較例における特性試験で用いるラバーコンタクトを示す断面図である。

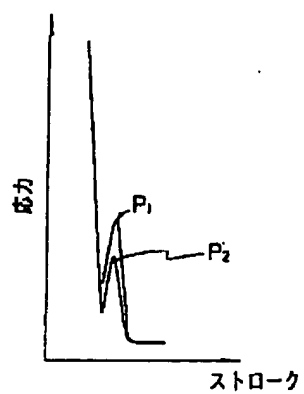
【図2】図1に示したラバーコンタクトのストロークと応力との関係を示すグラフである。

※

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 勉

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内